

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003473

International filing date: 02 March 2005 (02.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-084041
Filing date: 23 March 2004 (23.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁 03.3.2005
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 3 月 2 3 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 8 4 0 4 1
Application Number:

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

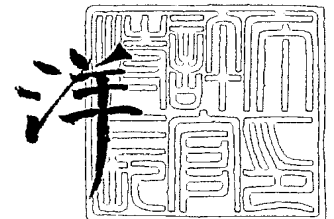
J P 2 0 0 4 - 0 8 4 0 4 1

出 願 人 株式会社ブリヂストン
Applicant(s):

2 0 0 5 年 4 月 1 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 2004P10141
【提出日】 平成16年 3月23日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 H01M 10/00
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3 - 1 - 1 株式会社 ブリヂストン 技
 術センター内
 【氏名】 堀川 泰郎
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3 - 1 - 1 株式会社 ブリヂストン 技
 術センター内
 【氏名】 大月 正珠
【特許出願人】
 【識別番号】 000005278
 【氏名又は名称】 株式会社 ブリヂストン
【代理人】
 【識別番号】 100072051
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 杉村 興作
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 074997
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9712186

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

下記式(I)：



(式中、Xはそれぞれ独立してハロゲン元素であり、nは3～15の整数である)で表され、且つ少なくとも2種のハロゲン元素を含むホスファゼン化合物からなる2次電池の非水電解液用添加剤。

【請求項 2】

前記ホスファゼン化合物がフッ素と塩素とを含むことを特徴とする請求項1に記載の2次電池の非水電解液用添加剤。

【請求項 3】

前記式(I)中のXがそれぞれ独立してフッ素又は塩素であることを特徴とする請求項2に記載の2次電池の非水電解液用添加剤。

【請求項 4】

前記式(I)中のnが3～5であることを特徴とする請求項1に記載の2次電池の非水電解液用添加剤。

【請求項 5】

前記式(I)中のnが3で、6つのXのうち1～3つが塩素で残りがフッ素であることを特徴とする請求項3又は4に記載の2次電池の非水電解液用添加剤。

【請求項 6】

前記式(I)中のnが4で、8つのXのうち1～5つが塩素で残りがフッ素であることを特徴とする請求項3又は4に記載の2次電池の非水電解液用添加剤。

【請求項 7】

前記ホスファゼン化合物が分子中に2つ以上の塩素原子を含み、各塩素原子がそれぞれ異なるリン原子に結合していることを特徴とする請求項5又は6に記載の2次電池の非水電解液用添加剤。

【請求項 8】

前記ホスファゼン化合物の凝固点が-5℃以下であることを特徴とする請求項1に記載の2次電池の非水電解液用添加剤。

【請求項 9】

請求項1～8のいずれかに記載の2次電池の非水電解液用添加剤と、非プロトン性有機溶媒と、支持塩とを含むことを特徴とする2次電池用非水電解液。

【請求項 10】

前記非プロトン性有機溶媒と前記2次電池の非水電解液用添加剤との沸点の差が25℃以下であることを特徴とする請求項9に記載の2次電池用非水電解液。

【請求項 11】

請求項9又は10に記載の2次電池用非水電解液と、正極と、負極とを備えた非水電解液2次電池。

【書類名】明細書

【発明の名称】 2次電池の非水電解液用添加剤、2次電池用非水電解液及び非水電解液 2次電池

【技術分野】

【0001】

本発明は、2次電池の非水電解液用添加剤、該添加剤を含む2次電池用非水電解液及びそれを備えた非水電解液2次電池に関し、特に安全性及び低温特性に優れた非水電解液2次電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、パソコン・VTR等のAV・情報機器のメモリーバックアップやそれらの駆動電源、又は電気自動車や燃料電池自動車の主電源若しくは補助電源として、軽量且つ長寿命で、高エネルギー密度の2次電池が求められている。これに対し、リチウムを負極活物質とする非水電解液2次電池は、リチウムの電極電位が金属中で最も低く、単位体積当りの電気容量が大きいために、エネルギー密度の高い2次電池の一つとして知られており、一部が実用化され市場に供給されている。例えば、ノート型パソコン及び携帯電話等の駆動電源として非水電解液2次電池が用いられており、また、電気自動車や燃料電池自動車の主電源若しくは補助電源として非水電解液2次電池を用いることが検討されている。

【0003】

これらの非水電解液2次電池においては、負極活物質のリチウムが水及びアルコール等の活性プロトンを含む化合物と激しく反応するため、該電池に使用される電解液は、エステル化合物及びエーテル化合物等の非プロトン性有機溶媒に限られている。

【0004】

しかしながら、上記非プロトン性有機溶媒は、負極活物質のリチウムとの反応性が低いものの、例えば、電池の短絡時等に大電流が急激に流れ、電池が異常に発熱した際に、気化・分解してガスを発生したり、発生したガス及び熱により電池の破裂・発火を引き起こしたり、短絡時に生じる火花が引火する等の危険性が高かった。

【0005】

これに対して、非水電解液にホスファゼン化合物を添加して、非水電解液に不燃性、難燃性又は自己消火性を付与して、短絡等の非常時に電池が発火・引火する危険性を大幅に低減した非水電解液2次電池が開発されている。また、かかるホスファゼン化合物の中でも、環状で且つ分子中の各リン元素に2つのフッ素が結合したホスファゼン化合物は、リン元素に有機基が結合したホスファゼン化合物よりも非常に粘度が低いため、該ホスファゼン化合物を非水電解液に添加することで、非水電解液が低粘度化して、常温における2次電池の放電特性と共に、低温使用時の放電特性を改善できることが知られている（特許文献1参照）。

【0006】

【特許文献1】 国際公開第02/21631号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、環状で且つ分子中の各リン元素に2つのフッ素が結合したホスファゼン化合物は、沸点が低いため、高温使用時に該ホスファゼン化合物が気化する可能性があった。また、短絡等の非常時に電池の温度が上昇する際に、該ホスファゼン化合物は、非プロトン性有機溶媒よりも先に気化するため、残存する非プロトン性有機溶媒が単独で気化・分解してガスを発生したり、発生したガス及び熱により電池の破裂・発火が起こったり、短絡時に生じた火花が残存する非プロトン性有機溶媒に引火する等の危険性があった。

【0008】

そこで、本発明の目的は、上記従来技術の問題を解決し、沸点が十分に高く、高温使用時に気化することなく、短絡等の非常時においても電解液の安全性を十分に確保でき、更

には、優れた低温特性を付与することが可能な2次電池の非水電解液用添加剤を提供することにある。また、本発明の他の目的は、かかる添加剤を含む2次電池用非水電解液と、該非水電解液を備え、安全性及び低温特性に優れた非水電解液2次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、特定構造の環状ホスファゼン化合物が、十分に高い沸点と、十分に低い凝固点と、非常に高い酸素指数とを有しており、該ホスファゼン化合物を非水電解液に添加することで、電池の高温使用時にホスファゼン化合物が気化することなく、短絡等の非常時においても非水電解液の安全性を十分に確保でき、更には、電池の低温特性が向上することを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0010】

即ち、本発明の2次電池の非水電解液用添加剤は、下記式(I)：



(式中、Xはそれぞれ独立してハロゲン元素であり、nは3～15の整数である)で表され、且つ少なくとも2種のハロゲン元素を含むホスファゼン化合物からなることを特徴とする。

【0011】

本発明の2次電池の非水電解液用添加剤の好適例においては、前記ホスファゼン化合物がフッ素と塩素とを含む。ここで、該ホスファゼン化合物は、上記式(I)中のXがそれぞれ独立してフッ素又は塩素であるのが更に好ましい。

【0012】

本発明の2次電池の非水電解液用添加剤の他の好適例においては、前記式(I)中のnが3～5である。この場合、ホスファゼン化合物の粘度が十分に低いため、非水電解液の粘度を上昇させることが無く、2次電池の充放電特性を十分に確保することができる。

【0013】

本発明の2次電池の非水電解液用添加剤は、前記式(I)中のnが3で、6つのXのうち1～3つが塩素で残りがフッ素であるホスファゼン化合物及び／又は前記式(I)中のnが4で、8つのXのうち1～5つが塩素で残りがフッ素であるホスファゼン化合物からなるのが更に好ましい。また、該ホスファゼン化合物が分子中に2つ以上の塩素原子を含み、各塩素原子がそれぞれ異なるリン原子に結合しているのがより一層好ましい。この場合、ホスファゼン化合物の凝固点が特に低いので、2次電池の低温特性を大幅に改善することができる。

【0014】

本発明の2次電池の非水電解液用添加剤の他の好適例においては、前記ホスファゼン化合物の凝固点が-5℃以下である。この場合も、ホスファゼン化合物の凝固点が十分に低いので、2次電池の低温特性を大幅に改善することができる。

【0015】

また、本発明の2次電池用非水電解液は、上記2次電池の非水電解液用添加剤と、非プロトン性有機溶媒と、支持塩とを含むことを特徴とする。

【0016】

本発明の2次電池用非水電解液の好適例においては、前記非プロトン性有機溶媒と前記2次電池の非水電解液用添加剤との沸点の差が25℃以下である。この場合、非常時にける非水電解液の安全性を十分に改善することができる。

【0017】

更に、本発明の非水電解液2次電池は、上記2次電池用非水電解液と、正極と、負極とを備えることを特徴とし、安全性及び低温特性に特に優れる。

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、特定構造の環状ホスファゼン化合物からなり、高温使用時に気化することが無く、短絡等の非常時においても非水電解液の安全性を十分に確保でき、更には、2次電池の低温特性を大幅に改善できる2次電池の非水電解液用添加剤を提供することができる。また、かかる添加剤を含み、安全性が十分に高く、2次電池の低温特性を大幅に改善可能な2次電池用非水電解液を提供することができる。更に、該2次電池用非水電解液を備え、安全性及び低温特性に優れた非水電解液2次電池を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

以下に、本発明を詳細に説明する。

<2次電池の非水電解液用添加剤>

本発明の2次電池の非水電解液用添加剤は、上記式(I)で表され、且つ少なくとも2種のハロゲン元素を含む環状ホスファゼン化合物からなることを特徴とする。該ホスファゼン化合物は、十分に高い沸点を有するため、高温使用時において気化することが無く、本発明の添加剤を含む非水電解液を備えた2次電池は、高温使用時にも膨れる等の懸念がない。また、該ホスファゼン化合物は、十分に低い凝固点を有するため、低温においても液体として存在し、該ホスファゼンを2次電池の非水電解液に添加することで、2次電池の低温特性を改善することができる。更に、該ホスファゼン化合物は、非常に高い酸素指数を有し、電池の非常時に窒素ガス及び／又はリン酸エステル等を発生して、非水電解液を不燃性、難燃性又は自己消火性にし、2次電池の発火等の危険性を大幅に低減する作用を有する。

【0020】

本発明の2次電池の非水電解液用添加剤を構成するホスファゼン化合物は、上記式(I)で表され、且つ少なくとも2種のハロゲン元素を含む。式(I)において、Xはそれぞれ独立してハロゲン元素であり、該ハロゲン元素としては、フッ素、塩素、臭素等が挙げられ、これらの中でも、フッ素及び塩素が好ましい。また、上記ホスファゼン化合物は、少なくともフッ素と塩素とを含み、且つ総てのXがフッ素又は塩素であるのが好ましい。なお、ハロゲン元素を含む化合物を用いると、ハロゲンラジカルの発生が問題となることがあるが、上記ホスファゼン化合物は、分子中のリン元素がハロゲンラジカルを捕捉してハロゲン化リンを形成するため、このような問題は発生しない。

【0021】

また、式(I)において、nは3～15の整数であり、3～5であるのが好ましい。nが5を超えると、ホスファゼン化合物の粘度が高くなるため、非水電解液の粘度が上昇し、2次電池の内部抵抗が上昇したり、電解液の導電率が低下して、電池の充放電特性が低下する傾向がある。ここで、上記ホスファゼン化合物の25℃における粘度としては、電池の充放電特性を十分に確保する観点から、10mPa・s以下が好ましく、5mPa・s以下が更に好ましい。なお、本発明において、粘度は、粘度測定計[R型粘度計Model RE500-SL、東機産業(株)製]を用い、1rpm、2rpm、3rpm、5rpm、7rpm、10rpm、20rpm及び50rpmの各回転速度で120秒間づつ測定し、指示値が50～60%となった時の回転速度を分析条件とし、その際に測定した値である。

【0022】

上記ホスファゼン化合物は、限界酸素指数が30体積%以上であるのが好ましく、40体積%以上であるのが更に好ましい。限界酸素指数が40体積%以上のホスファゼン化合物を非水電解液に添加することで、電解液の発火・引火の危険性を大幅に低減することができる。ここで、限界酸素指数とは、JIS K 7201に規定の所定の試験条件下において、材料が燃焼を持続するのに必要な体積%で表される最低酸素濃度の値をいい、限界酸素指数が高いことは発火・引火の危険性が低いことを意味する。

【0023】

上記ホスファゼン化合物は、凝固点が-5℃以下であるのが好ましく、-20℃以下であるのが更に好ましく、-30℃以下であるのがより一層好ましい。凝固点が-5℃以下のホスファゼン化合物を非水電解液に添加することで、2次電池の低温特性を確実に向上させるこ

とができ、また、かかるホスファゼン化合物を非水電解液に添加してなる非水電解液 2 次電池は、低温特性が優れるため、移動用（H E V 用）電池として特に好適である。

【0 0 2 4】

上記ホスファゼン化合物の中でも、凝固点の低さの観点から、式(I)中の n が 3 で、6 つの X のうち 1 ～ 3 つが塩素で残りがフッ素であるもの、並びに式(I)中の n が 4 で、8 つの X のうち 1 ～ 5 つが塩素で残りがフッ素であるものが特に好ましい。なお、式(I)中の X がフッ素又は塩素であるホスファゼン化合物の凝固点を、沸点及び酸素指数と共に表 1 に示す。

【0 0 2 5】

【表 1】

n の値	全 X 中の 塩素数	全 X 中の フッ素数	沸点 (°C)	凝固点 (°C)	酸素指数 (体積%)
3	0	6	52	28	41.2
3	1	5	82	-30	60.9
3	2	4	115	-46	62.3
3	3	3	150	-35	62.8
3	4	2	182	18	64.4
4	0	8	80	30	64.3
4	1	7	117	-6	62.1
4	2	6	147	-22	63.8
4	3	5	178	-29	64.1
4	4	4	205	-23	65.1
4	5	3	232	-11	66.2

【0 0 2 6】

表 1 から明らかなように、式(I)中の X がフッ素又は塩素であるホスファゼン化合物においては、塩素数の増加（分子量の増加）に従って沸点が上昇するものの、凝固点は特定の塩素数範囲で最小となり、 n が 3 の場合は、塩素数 1 ～ 3 の範囲が特に好適で、 n が 4 の場合は、塩素数 1 ～ 5 の範囲が好適で、塩素数 2 ～ 4 の範囲が特に好適である。

【0 0 2 7】

上記ホスファゼン化合物は、例えば、式(I)中の X が総て塩素である市販のホスファゼン化合物を出発物質として、総ての塩素をフッ素化剤によりフッ素化した後、目的とする塩素置換部位にアルコキシ基やアミン基等を導入した後、H C l やホスゲン等の塩素化剤により再び塩素化を行う方法や、使用する式(I)中の X が総て塩素である市販のホスファゼン化合物に対して導入するフッ素の当量を計算した上で、必要量のフッ素化剤を添加する方法等で合成することができる。なお、上記ホスファゼン化合物は、1 種単独で用いても、2 種以上の混合物として用いてもよい。

【0 0 2 8】

< 2 次電池用非水電解液 >

本発明の 2 次電池用非水電解液は、上述した 2 次電池の非水電解液用添加剤と、非プロトン性有機溶媒と、支持塩とを含むことを特徴とする。

【0 0 2 9】

本発明の 2 次電池用非水電解液に用いる非プロトン性有機溶媒としては、特に制限はないが、電解液の粘度を低く抑える観点から、エーテル化合物やエステル化合物等が好まし

い。具体的には、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジフェニルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、エチルメチルカーボネート、メチルフォルメート等が好適に挙げられる。これらの中でも、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン等の環状エステル化合物、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状エステル化合物、1,2-ジメトキシエタン等の鎖状エーテル化合物等が更に好ましい。特に、環状のエステル化合物は、比誘電率が高くリチウム塩等の溶解性に優れる点で、鎖状のエステル化合物及びエーテル化合物は、低粘度であるため電解液の低粘度化の点で好適である。これらは1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよいが、2種以上を併用するのが好適である。非プロトン性有機溶媒の25℃における粘度としては、特に制限はないが、10mPa・s (10cP) 以下が好ましく、5mPa・s (5cP) 以下が更に好ましい。

【0030】

本発明の2次電池用非水電解液においては、上記非プロトン性有機溶媒と上記2次電池の非水電解液用添加剤との沸点の差が25℃以下であるのが好ましい。より具体的には、本発明の2次電池用非水電解液は、一種以上の非プロトン性有機溶媒と支持塩とを含有し、更に、それぞれの前記非プロトン性有機溶媒に対して、該非プロトン性有機溶媒との沸点の差が25℃以下で且つ上記式(I)で表され少なくとも2種のハロゲン元素を含むホスファゼン化合物をそれぞれ含有するのが好ましい。

【0031】

上記ホスファゼン化合物は、上述のように、電池の発火等の危険性を低減する作用を有するが、非プロトン性有機溶媒を含む非水電解液が、該非プロトン性有機溶媒と沸点が近いホスファゼン化合物を含まない場合、気相及び液相のいずれかにおいて非プロトン性有機溶媒とホスファゼン化合物とが共存しない温度範囲が広いと、電池の温度が異常に上昇した際に、気化した非プロトン性有機溶媒又は電池内に残存した非プロトン性有機溶媒の発火・引火の危険性を低減することができない。これに対し、非水電解液が、非プロトン性有機溶媒と共に、該非プロトン性有機溶媒と沸点が近いホスファゼン化合物を含む場合、電池の温度が異常に上昇した際に、非プロトン性有機溶媒とホスファゼン化合物が近い温度で気化するため、非プロトン性有機溶媒が液体として存在する場合及び気体として存在する場合のいずれにおいても、非プロトン性有機溶媒とホスファゼン化合物が共存し、その結果、非水電解液の発火・引火の危険性が大幅に低減される。

【0032】

また、例えば、非水電解液が、低沸点の非プロトン性有機溶媒と高沸点の非プロトン性有機溶媒とを含む場合、低沸点の非プロトン性有機溶媒が気化する温度の近傍で、それに対応するホスファゼン化合物が気化するため、気化した非プロトン性有機溶媒の発火・引火の危険性を低減することができる。また、低沸点の非プロトン性有機溶媒と該低沸点の非プロトン性有機溶媒と沸点が近いホスファゼン化合物が気化した後も、高沸点の非プロトン性有機溶媒と共に該高沸点の非プロトン性有機溶媒と沸点が近いホスファゼン化合物が電解液中に存在するため、残存する非水電解液の発火・引火の危険性を低減することもできる。

【0033】

本発明の2次電池用非水電解液においては、使用する非プロトン性有機溶媒に応じて、該非プロトン性有機溶媒と沸点が近いホスファゼン化合物（添加剤）を適宜選択して用いるのが好ましい。ここで、上記式(I)で表され少なくとも2種のハロゲン元素を含むホスファゼン化合物は、分子中の塩素数や、 n の値によって、広範囲の沸点を採り得るため、ホスファゼン化合物の分子構造を適宜選択することで、非水電解液の短絡等の非常時における危険性を大幅に低減することができる。

【0034】

本発明の2次電池用非水電解液に用いる支持塩としては、リチウムイオンのイオン源となる支持塩が好ましい。該支持塩としては、特に制限はないが、例えば、 LiClO_4 、

LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 及び $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等のリチウム塩が好適に挙げられる。これら支持塩は、1 種単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

【0035】

本発明の 2 次電池用非水電解液中の支持塩の濃度としては、 $0.2\sim 1.5\text{mol/L(M)}$ が好ましく、 $0.5\sim 1\text{mol/L(M)}$ が更に好ましい。支持塩の濃度が 0.2mol/L(M) 未満では、電解液の導電性を十分に確保することができず、電池の放電特性及び充電特性に支障をきたすことがあり、 1.5mol/L(M) を超えると、電解液の粘度が上昇し、リチウムイオンの移動度を十分に確保できないため、前述と同様に電解液の導電性を十分に確保できず、電池の放電特性及び充電特性に支障をきたすことがある。

【0036】

本発明の 2 次電池用非水電解液における上記ホスファゼン化合物の含有量（即ち、添加剤の含有量）は、電解液の安全性を向上させる観点から、1 体積% 以上が好ましく、5 体積% 以上が更に好ましく、また、電池の低温特性を向上させる観点から、10 体積% 以上が好ましく、15 体積% 以上が更に好ましい。

【0037】

<非水電解液 2 次電池>

本発明の非水電解液 2 次電池は、上述の 2 次電池用非水電解液と、正極と、負極とを備え、必要に応じて、セパレーター等の非水電解液電池の技術分野で通常使用されている他の部材を備える。

【0038】

本発明の非水電解液 2 次電池の正極に用いる正極活物質としては、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 MnO_2 、 MnO_3 等の金属酸化物、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFeO_2 及び LiFePO_4 等のリチウム含有複合酸化物、 TiS_2 、 MoS_2 等の金属硫化物、ポリアニリン等の導電性ポリマー等が好適に挙げられる。上記リチウム含有複合酸化物は、Fe、Mn、Co 及び Ni からなる群から選択される 2 種又は 3 種の遷移金属を含む複合酸化物であってもよく、この場合、該複合酸化物は、 $\text{LiFe}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ （式中、 $0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0 < x + y \leq 1$ ）、或いは $\text{LiMn}_x\text{Fe}_y\text{O}_{2-x-y}$ 等で表される。これらの中でも、高容量で安全性が高く、更には電解液の濡れ性に優れる点で、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 が特に好適である。これら正極活物質は、1 種単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

【0039】

本発明の非水電解液 2 次電池の負極に用いる負極活物質としては、リチウム金属自体、リチウムと Al、In、Pb 又は Zn 等との合金、リチウムをドーブした黒鉛等の炭素材料等が好適に挙げられ、これらの中でも安全性がより高く、電解液の濡れ性に優れる点で、黒鉛等の炭素材料が好ましく、黒鉛が特に好ましい。ここで、黒鉛としては、天然黒鉛、人造黒鉛、メソフェーズカーボンマイクロビーズ(MCMB)等、広くは易黒鉛化カーボンや難黒鉛化カーボンが挙げられる。これら負極活物質は、1 種単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

【0040】

上記正極及び負極には、必要に応じて導電剤、結着剤を混合することができ、導電剤としてはアセチレンブラック等が挙げられ、結着剤としてはポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、スチレン・ブタジエンゴム(SBR)、カルボキシメチルセルロース(CMC)等が挙げられる。これらの添加剤は、従来と同様の配合割合で用いることができる。

【0041】

また、上記正極及び負極の形状としては、特に制限はなく、電極として公知の形状の中から適宜選択することができる。例えば、シート状、円柱形状、板状形状、スパイラル形状等が挙げられる。

【0042】

本発明の非水電解液 2 次電池に使用する他の部材としては、非水電解液 2 次電池において、正負極間に、両極の接触による電流の短絡を防止する役割で介在させるセパレーターが挙げられる。セパレーターの材質としては、両極の接触を確実に防止し得、且つ電解液を通したり含んだりできる材料、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、セルロース系、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート等の合成樹脂製の不織布、薄層フィルム等が好適に挙げられる。これらの中でも、厚さ 20~50 μm 程度のポリプロピレン又はポリエチレン製の微孔性フィルム、セルロース系、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート等のフィルムが特に好適である。本発明では、上述のセパレーターの他にも、通常電池に使用されている公知の各部材が好適に使用できる。

【0043】

以上に説明した本発明の非水電解液 2 次電池の形態としては、特に制限はなく、コインタイプ、ボタンタイプ、ペーパータイプ、角型又はスパイラル構造の円筒型電池等、種々の公知の形態が好適に挙げられる。ボタンタイプの場合は、シート状の正極及び負極を作製し、該正極及び負極でセパレーターを挟む等して、非水電解液 2 次電池を作製することができる。また、スパイラル構造の場合は、例えば、シート状の正極を作製して集電体を挟み、これに、シート状の負極を重ね合わせて巻き上げる等して、非水電解液 2 次電池を作製することができる。

【0044】

以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

【実施例】

【0045】

<ホスファゼン化合物の合成>

(合成例 1)

溶媒としてのニトロベンゼン中で $(\text{NPCl}_2)_3$ とフッ化ナトリウムとを混合し、減圧下 (15kPa) で、室温から徐々に 140℃ まで約一時間かけて昇温し、揮発してくる留分を生成物として得た。

【0046】

得られた生成物を GC-MS で分析したところ、式(I)中の n が 3 であって、6 つの X の総てがフッ素の環状ホスファゼン化合物 (沸点が 52℃ で、凝固点が 28℃ で、25℃ における粘度が 0.8mPa \cdot s) と、式(I)中の n が 3 であって、6 つの X のうち 1 つが塩素、5 つがフッ素の環状ホスファゼン化合物 (沸点が 82℃ で、凝固点が -30℃ で、25℃ における粘度が 0.8mPa \cdot s) と、式(I)中の n が 3 であって、6 つの X のうち 2 つが塩素、4 つがフッ素の環状ホスファゼン化合物 (沸点が 115℃ で、凝固点が -46℃ で、25℃ における粘度が 1.1mPa \cdot s) と、式(I)中の n が 3 であって、6 つの X のうち 3 つが塩素、3 つがフッ素の環状ホスファゼン化合物 (沸点が 150℃ で、凝固点が -35℃ で、25℃ における粘度が 1.3mPa \cdot s) との混合物であることを確認した。また、該混合物をそれぞれ蒸留により分離して、4 種の純粋な環状ホスファゼン化合物を得た。

【0047】

(合成例 2)

溶媒としてのニトロベンゼン中で $(\text{NPCl}_2)_4$ とフッ化亜硫酸カリウムとを混合し、減圧下 (1kPa) で、室温から徐々に 180℃ まで約一時間かけて昇温し、揮発してくる留分を生成物として得た。

【0048】

得られた生成物を GC-MS で分析したところ、式(I)中の n が 4 であって、8 つの X の総てがフッ素の環状ホスファゼン化合物 (沸点が 80℃ で、凝固点が 30℃ で、25℃ における粘度が 0.8mPa \cdot s) と、式(I)中の n が 4 であって、8 つの X のうち 1 つが塩素、7 つがフッ素の環状ホスファゼン化合物 (沸点が 117℃ で、凝固点が -6℃ で、25℃ における粘度が 1.2mPa \cdot s) と、式(I)中の n が 4 であって、8 つの X のうち 2 つが塩素、6 つがフッ素の

環状ホスファゼン化合物（沸点が147℃で、凝固点が-22℃で、25℃における粘度が1.5mPa・s）と、式(I)中のnが4であって、8つのXのうち3つが塩素、5つがフッ素の環状ホスファゼン化合物（沸点が178℃で、凝固点が-29℃で、25℃における粘度が1.9mPa・s）と、式(I)中のnが4であって、8つのXのうち4つが塩素、4つがフッ素の環状ホスファゼン化合物（沸点が205℃で、凝固点が-23℃で、25℃における粘度が2.3mPa・s）と、式(I)中のnが4であって、8つのXのうち5つが塩素、3つがフッ素の環状ホスファゼン化合物（沸点が232℃で、凝固点が-11℃で、25℃における粘度が2.8mPa・s）との混合物であることを確認した。また、該混合物をそれぞれ蒸留により分離して、5種の純粋な環状ホスファゼン化合物を得た。

【0049】

<2次電池用非水電解液の作製>

次に、表2に示す配合の混合溶液（非プロトン性有機溶媒とホスファゼン化合物とからなる）を作製し、該混合溶液にLiPF₆（支持塩）を1mol/L(M)の濃度で溶解させて非水電解液を調製した。得られた非水電解液の安全性及び限界酸素指数を下記の方法で測定・評価した。結果を表2に示す。

【0050】

(1) 電解液の安全性

UL（アンダーライティングラボラトリー）規格のUL94HB法をアレンジした方法で、大気環境下において着火した炎の燃焼挙動から非水電解液の安全性を評価した。その際、着火性、燃焼性、炭化物の生成、二次着火時の現象についても観察した。具体的には、UL試験基準に基づき、不燃性石英ファイバーに上記電解液1.0mLを染み込ませて、127mm×12.7mmの試験片を作製して行った。ここで、試験炎が試験片に着火しない場合（燃焼長：0mm）を「不燃性」、着火した炎が25mmラインまで到達せず且つ落下物にも着火が認められない場合を「難燃性」、着火した炎が25～100mmラインで消火し且つ落下物にも着火が認められない場合を「自己消火性」、着火した炎が100mmラインを超えた場合を「燃焼性」と評価した。

【0051】

(2) 電解液の限界酸素指数

JIS K 7201に準じて、電解液の限界酸素指数を測定した。具体的には、上記電解液の安全性の試験と同様にして試験片を作製し、該試験片を試験片支持具に垂直に、燃焼円筒（内径75mm、高さ450mm、直径4mmのガラス粒を底部から100±5mmの厚さに均等に満たし金属製の網をその上に置いたもの）の上端部から100mm以上の距離に位置するように取り付け、次に、燃焼円筒に酸素（JIS K 1101又はこれと同等以上のもの）及び窒素（JIS K 1107の2級又はこれと同等以上のもの）を流し、試験片を空気中で点火し（熱源はJIS K 2240の1種1号）、燃焼状態を調べた。但し、燃焼円筒内の総流量は11.4L/minである。この試験を3回行い、その平均値を表2に示す。なお、酸素指数とは、材料が燃焼を持続するのに必要な容量パーセントで表される最低酸素濃度の値をいい、本願では、試験片が3分以上継続して燃焼するか、着火後の燃焼長さが50mm以上燃えるのに必要な最低の酸素流量とそのときの窒素流量から、下記の式：

限界酸素指数 = (酸素流量) / [(酸素流量) + (窒素流量)] × 100 (体積%)
に従って限界酸素指数を算出した。

【0052】

<非水電解液2次電池の作製>

次に、LiMn₂O₄（正極活物質）94質量部に対して、アセチレンブラック（導電剤）3質量部と、ポリフッ化ビニリデン（結着剤）3質量部とを添加し、有機溶媒（酢酸エチルとエタノールとの50/50質量%混合溶媒）で混練した後、該混練物を厚さ25μmのアルミニウム箔（集電体）にドクターブレードで塗工し、更に熱風乾燥(100～120℃)して、厚さ80μmの正極シートを作製した。得られた正極シートに、厚さ25μmのセパレーター（微孔性フィルム：ポリプロピレン製）を介して、厚さ150μmのリチウム金属箔を重ね合わせて巻き上げ、円筒型電極を作製した。該円筒型電極の正極長さは約260mmであった。該円筒型

電極に、上記電解液を注入して封口し、単三型リチウム電池（非水電解液 2 次電池）を作製した。得られた電池のサイクル特性及び低温特性を下記の方法で試験した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 5 3 】**(3) 電池のサイクル特性**

60℃の環境下で、上限電圧4.5V、下限電圧3.0V、放電電流100mA、充電電流50mAの条件で、100サイクルまで充放電を繰り返し、初期における放電容量と100サイクル後の放電容量とから、下記の式：

$$\text{容量残存率 } S = 100 \text{ サイクル後の放電容量} / \text{初期放電容量} \times 100 (\%)$$

に従って容量残存率 S を算出し、電池のサイクル特性の指標とした。

【 0 0 5 4 】**(4) 電池の低温特性**

20℃と-10℃の環境下のそれぞれで、上限電圧4.5V、下限電圧3.0V、放電電流100mA、充電電流50mAの条件で、100サイクルまで充放電を繰り返し、100サイクル後の放電容量を測定した。20℃における100サイクル後の放電容量と、-10℃における100サイクル後の放電容量とから、下記の式：

$$\text{容量残存率 } L = \text{放電容量} (-10^\circ\text{C}) / \text{放電容量} (20^\circ\text{C}) \times 100 (\%)$$

に従って容量残存率 L を算出し、電池の低温特性の指標とした。

【 0 0 5 5 】

なお、表 1 中、EC はエチレンカーボネート（沸点238℃）を、DEC はジエチルカーボネート（沸点127℃）を、DMC はジメチルカーボネート（沸点90℃）を、PC はプロピレンカーボネート（沸点242℃）を、EMC はエチルメチルカーボネート（沸点108℃）を、MF はメチルフォルメート（沸点32℃）を示す。また、ホスファゼン A は、式(I)において、n が 3 であって、6 つの X のうち 1 つが塩素、5 つがフッ素である環状ホスファゼン化合物（25℃における粘度：0.8mPa・s、沸点82℃）であり、ホスファゼン B は、式(I)において、n が 3 であって、6 つの X のうち 2 つが塩素、4 つがフッ素である環状ホスファゼン化合物（25℃における粘度：1.1mPa・s、沸点115℃）であり、ホスファゼン C は、式(I)において、n が 3 であって、6 つの X のうち 3 つが塩素、3 つがフッ素である環状ホスファゼン化合物（25℃における粘度：1.3mPa・s、沸点150℃）であり、ホスファゼン D は、式(I)において、n が 4 であって、8 つの X のうち 1 つが塩素、7 つがフッ素である環状ホスファゼン化合物（25℃における粘度：1.2mPa・s、沸点117℃）であり、ホスファゼン E は、式(I)において、n が 4 であって、8 つの X のうち 2 つが塩素、6 つがフッ素である環状ホスファゼン化合物（25℃における粘度：1.5mPa・s、沸点147℃）であり、ホスファゼン F は、式(I)において、n が 4 であって、8 つの X のうち 3 つが塩素、5 つがフッ素である環状ホスファゼン化合物（25℃における粘度：1.9mPa・s、沸点178℃）であり、ホスファゼン G は、式(I)において、n が 4 であって、8 つの X のうち 4 つが塩素、4 つがフッ素である環状ホスファゼン化合物（25℃における粘度：2.3mPa・s、沸点205℃）であり、ホスファゼン H は、式(I)において、n が 4 であって、8 つの X のうち 5 つが塩素、3 つがフッ素である環状ホスファゼン化合物（25℃における粘度：2.8mPa・s、沸点232℃）である。

【 0 0 5 6 】

【表 2】

	非プロトン性有機溶媒			ホスファゼン化合物(添加剤)			電解液の 安全性	電解液の限界 酸素指数 (体積%)	サイクル特性 容量残存率S (%)	低温特性 容量残存率L (%)
	溶媒種	配合量 (体積%)	沸点 (°C)	種類	配合量 (体積%)	沸点 (°C)				
実施例1	EC	50	238	ホスファゼンA	10	82	不燃性	26.8	95	72
	DEC	40	127							
実施例2	EC	20	238	ホスファゼンA	10	82	不燃性	26.8	97	73
	DMC	70	90							
実施例3	EC	50	238	ホスファゼンB	10	115	不燃性	26.4	95	72
	DEC	40	127							
実施例4	EC	20	238	ホスファゼンB	10	115	不燃性	26.3	97	73
	DMC	70	90							
実施例5	EC	50	238	ホスファゼンB	6	115	不燃性	28.4	95	72
	DEC	40	127	ホスファゼンG	4	205				
実施例6	EC	20	238	ホスファゼンB	8	115	不燃性	28.2	97	73
	DMC	70	90	ホスファゼンH	2	232				
実施例7	EC	20	238	ホスファゼンA	10	82	不燃性	27.2	97	75
	PC	20	242							
実施例8	DMC	50	90				不燃性	26.8	96	75
	EC	20	238	ホスファゼンC	10	150				
実施例9	EMC	70	108				不燃性	27.0	96	75
	EC	20	238	ホスファゼンD	10	117				
実施例10	EMC	70	108				不燃性	25.8	95	74
	EC	40	238	ホスファゼンA	10	82				
実施例11	MF	50	32				不燃性	26.0	96	74
	EC	20	238	ホスファゼンE	10	147				
実施例12	DMC	70	90				不燃性	26.0	95	78
	EC	20	238	ホスファゼンF	10	178				
比較例1	EMC	70	108				不燃性	26.0	95	78
	EC	50	238							
比較例2	DEC	50	127				可燃性	16.9	86	51
	EC	20	238							
比較例3	PC	20	242				可燃性	18.2	56	57
	DMC	60	90							
比較例3	EC	30	238				可燃性	16.9	80	52
	EMC	70	108							

【0057】

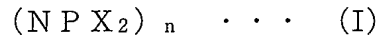
表2から明らかなように、実施例の非水電解液は、限界酸素指数が高く、安全性に優れ、実施例の非水電解液2次電池は、十分なサイクル特性を有しつつ、優れた低温特性を有することが分る。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】沸点が十分に高く、高温使用時に気化することなく、短絡等の非常時においても電解液の安全性を十分に確保でき、更には、優れた低温特性を付与することが可能な 2 次電池の非水電解液用添加剤を提供する。

【解決手段】下記式(I)：



(式中、X はそれぞれ独立してハロゲン元素であり、n は 3 ～ 1 5 の整数である) で表され、且つ少なくとも 2 種のハロゲン元素を含むホスファゼン化合物からなる 2 次電池の非水電解液用添加剤である。

【選択図】なし

特願 2 0 0 4 - 0 8 4 0 4 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 7 8]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区京橋 1 丁目 1 0 番 1 号

氏 名

株式会社ブリヂストン